

45. 60-192729, Oct. 1, 1985, PRODUCTION OF CONCENTRATED COLOR PELLET FOR SYNTHETIC RESIN; ICHIROU SHIBAUCHI, et al., COBJ 3*20; COBJ 3*12; COBK 9*10

60-192729

L2: 45 of 49

ABSTRACT:

PURPOSE: To ~~prevent~~ a dye from ~~fading~~ and bleeding and to make it possible to color a synthetic resin uniformly without nonuniformity, by incorporating the dye in cyclodextrin to form a clathrate compound, drying and grinding

60-192729

L2: 45 of 49

it and melt-mixing the powder with a synthetic resin material and pelletizing the melt.

CONSTITUTION: Cyclodextrin or cyclodextrin containing hydrolyzed starch is added to a dye, and the mixture is fully kneaded, whereupon the dye enters the cavities within a cyclodextrin molecule to form a clathrate compound. The paste after the formation of this clathrate compound is dried and ground by means of a vacuum drier or a spray drier. This powder is melt mixed with a synthetic resin material (e.g., PE, PP, or PVC) and pelletized to produce the titled pellets. By converting the dye into the clathrate compound, it is prevented from fading and bleeding. When the concentrated color pellets are mixed with a synthetic resin material, they can color the resin material uniformly without color nonuniformity even in a small amount, and can give a synthetic resin article having an extremely clear check, a feeling of transparency and depth.

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A)

昭60-192729

⑧ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和60年(1985)10月1日

C 08 J 3/20
3/12
C 00 K 9/10

CES
CES
CAC

C-7248-4F
7248-4F
6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑩ 発明の名称 合成樹脂用濃縮着色ペレットの製造方法

⑪ 特 願 昭53-47089

⑫ 出 願 昭59(1984)3月14日

⑬ 発 明 者 柴 内 一 郎 東京都港区赤坂6-10-6-312
⑭ 発 明 者 中 村 憲 司 大阪市東淀川区西浜路6丁目3番7号
⑮ 出 願 人 柴 内 一 郎 東京都港区赤坂6-10-6-312
⑯ 出 願 人 中 村 憲 司 大阪市東淀川区西浜路6丁目3番7号
⑰ 代 理 人 弁理士 今野 耕哉

19J 400 15J

1 発明の名称

合成樹脂用濃縮着色ペレットの製造方法

2 発明の背景

発明者サイクロデキストリン又はサイクロデキストリンを含有する置換分解物によって包接化合物化するとともに、これを乾燥粉末化し、さらにこの粉末化したものを合成樹脂材料と混合溶解した後、ペレット状に成形するようにしたことを特徴とする合成樹脂用濃縮着色ペレットの製造方法。

3 発明の詳細な説明

この発明は着色剤として染料を使用してブリード(bleed)が生じず、しかも分散性がよく均一な着色が簡単にできるようにした合成樹脂用濃縮着色ペレットの製造方法に関するものである。

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル等の合成樹脂の着色については顔料による着色しかできなかったのが実情である。この色そのもの

のを考えれば染料による着色も考えられるが、前記樹脂を染料で着色すると、染料が裏面にブリードしてきて染料がプラスチックの裏面に吹き出してしまう。そして色あせ現象(変色、退色)が生じ、また封接物に対しブリードした染料が転移し汚染せしめる等の問題があり、前記樹脂は染料では着色できないのが現状である。

そこで、この発明は染料をサイクロデキストリン又はサイクロデキストリンを含有する置換分解物によって包接化合物化するとともに、これを乾燥粉末化し、さらにこの粉末化したものを合成樹脂材料と混合溶解した後、ペレット状に成形するようにし、染料をサイクロデキストリンの包接化合物化して染料のブリード及び退色を防ぐとともに、この濃縮着色ペレットを合成樹脂材料と混合することにより染料が合成樹脂材料に均一に分散し易いようにし、染料により合成樹脂を着色できるようにした合成樹脂用濃縮着色ペレットの製造方法を提供することを目的として開発したものである。

この発明で使用できる原料としてはアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、インジゴゾール染料、トリフェニルメタン染料、酸化染料、フタロシアニン染料、スチルベン染料、ニトロソ染料、ニトロ染料、チアゾール染料、キサンテン染料、アクリジン染料、アグニン染料、オキサジン染料、チアジン染料、シアニン染料、ジフェニルメタン染料、トリアリールメタン染料、ゲンセン染料、キノリン染料、メイン染料、ポリメチン染料、インダミン染料、インドフェノール染料、アノケトン染料、オキシケトン染料等が使用できる。

次に、この発明において用いられるサイクロデキストリンはD-グルコース分子が α -1, 4結合によって環状に結合した特徴的なデキストリンであり、その特徴とする所はドーナツ状の分子構造を有しその内部に直径6~10Åの空間を有することである。サイクロデキストリンにはD-グルコースの構成単位の数により α 型、 β 型、 γ 型の3種が存在するが、本発明には、そのいずれもが

使用可能である。3種のうち β -サイクロデキストリンについて説明すると、白色の結晶性粉末であって、分子式 $(C_6H_{10}O_5)_7$ で示され、分子量1135、融点300~305℃(分解)である。

本発明においてサイクロデキストリンに代えて用いられる、サイクロデキストリンを含有する固相分解物は種々の方法で得られるが、そのようなものとしては、たとえばバチルス属に属する微生物の生産するサイクロデキストリン生成酵素を原料に作用させてサイクロデキストリンを製造する際に、その中間生成物として得られるものをあげることができる。その製造方法を更に具体的に説明すれば次の通りである。

まず菌懸液をpH10に調整し、均質に乳化して凍結後、バチルス属No.13菌、バチルス属No.17-1菌、バチルス属No.38-2菌、バチルス属No.135菌及びバチルス属No.188菌から選別した微生物の発酵生産物であり、アルカリ側に最適pHを有し、且つ温度安定性の高いサイクロデキ

ストリン・グリコシルトランスフェラーゼ(Cyclodextrin glycosyltransferase)を加えて反応させる。反応液を加熱して酵素を失活させた後、凍結し、pH5.5に調整する。この反応液、溶液のグルコアミラーゼを添加して反応物を分解する。次に常法により、乾燥を行ない、サイクロデキストリンとして $\geq 40\%$ 以上含まれるように該反応液を濃縮し、この濃縮液に少量のサイクロデキストリンを種として添加し、放置すると、サイクロデキストリンが析出、沈降する。これを分別し、 β -サイクロデキストリンが得られるのであるが、その際の副産物が目的とするサイクロデキストリンを含有する固相分解物である(特公開52-43897号公報参照)。

尚、菌記バチルス属No.13菌、バチルス属No.17-1菌、バチルス属No.38-2菌、バチルス属No.135菌及びバチルス属No.188菌はいずれも工業技術院微生物工業技術研究所に寄託されており、その微生物受託番号は、それぞれ微生物寄託第611号、同第612号、同第614号、同第617号

及び同第618号である。

また、菌記が産をイオン交換樹脂で再結晶した後乾燥したもののがサイクロデキストリンを含有する固相分解物として出版されているので、本発明にはこの固相分解物を用いてもよい。

さらに、本発明に用いるサイクロデキストリンを含有する固相分解物は上記の方法によって得られるものに限定されるものではなく、 α 、 β 、 γ の各サイクロデキストリン若しくはそれらの混合物を含有する固相分解物であればどのような方法によって得られたものでもよい。

染料とサイクロデキストリンを包接させるには種々の方法があるが、例えば凝縮法があげられる。すなわち、サイクロデキストリンに水又は塩酸(サイクロデキストリンに対して約0.1~6重量倍)を加えてペースト状若しくは懸濁液にする。つぎに、これにサイクロデキストリンに対し約0.1~3重量倍の染料を加えてボールミル、ディスパーミル等で十分に攪拌する。攪拌する時間は30分~1-2時間であり、好ましくは1~3

時間である。このように原料にサイクロデキストリンを添加し、十分に乾燥すると、原料はサイクロデキストリンの分子内部の空洞に入り込み、包埋化合物化する。つぎに、包埋化が終了したペーストを真空乾燥機又は噴霧乾燥機で乾燥粉末化する。包埋及び粉末化の工程は60℃以下で行うのが好ましい。

また、本発明で用いられる合成樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が一般的であるが、これらに限定されるものではない。

次にこの発明にかかる合成樹脂用顔料着色ペレットの製造方法の実施例について説明する。

実施例1

アントラキノン染料15重量部にγ-サイクロデキストリン85重量部を加え、50℃の低温下で1時間攪拌混合して得た染料のサイクロデキストリン包埋化合物を真空乾燥機又は噴霧乾燥機を用いて60℃の乾燥温度で150メッシュより細かい粉末とした。この粉末50重量部と軟質塩化

ビレンコンパウンド40重量部とを混合撹拌した。そしてこれをアングワーターカット法によりペレット状に成形した。

実施例4

フタロシアニン染料20重量部にγ-サイクロデキストリン80重量部を加え、50℃の低温下で1時間攪拌混合して得た染料のサイクロデキストリン包埋化合物を真空乾燥機又は噴霧乾燥機を用いて60℃の乾燥温度で150メッシュより細かい粉末とした。この粉末50重量部とエチレン-酢酸ビニル共重合体コンパウンド50重量部とを混合撹拌した。そしてこれをシートカット法によりペレット状に成形した。

そしてこのように製造した合成樹脂用顔料着色ペレットは、この顔料着色ペレットを合成樹脂材料に1~10%混合して使用するのである。混合率は色の濃さによって自由に調整すればよく、しかも単に混合するだけでよいので使用方法は簡単である。そして通常の成形方法、押し成形、ブロー成形、押し出し成形、フィルム成形等により

ビニルコンパウンド50重量部とを混合撹拌した。そしてこれをコールドカット法によりペレット状に成形した。

実施例2

アントラキノン染料15重量部にγ-サイクロデキストリン85重量部を加え、50℃の低温下で1時間攪拌混合して得た染料のサイクロデキストリン包埋化合物を真空乾燥機又は噴霧乾燥機を用いて60℃の乾燥温度で150メッシュより細かい粉末とした。この粉末40重量部とポリエチレンコンパウンド60重量部とを混合撹拌した。そしてこれをホットカット法によりペレット状に成形した。

実施例3

フタロシアニン染料10重量部にγ-サイクロデキストリン90重量部を加え、50℃の低温下で1時間攪拌混合して得た染料のサイクロデキストリン包埋化合物を真空乾燥機又は噴霧乾燥機を用いて60℃の乾燥温度で150メッシュより細かい粉末とした。この粉末60重量部とポリプロ

ピレンの成形品を製造すれば、均一に着色された成形品ができるのである。顔料着色ペレットにしておくと、合成樹脂材料に染料を直接混合するの比べ、ブリードがなく退色しないのは勿論のこと、染料の分散性が良くなるので染料の使用量が直接混合する場合の20~30%の量で済み経済的であるとともに、混合が簡単でありながら均一な着色が可能となるのである。

以上述べたようにこの発明にかかる合成樹脂用顔料着色ペレットの製造方法によれば、染料をサイクロデキストリンの包埋化合物化することにより退色及びブリードを防止でき、この顔料着色ペレットを合成樹脂材料と混合して使用すれば染料の分散性がよくなるので着色時少量で色むらがなく均一な着色ができ、しかも合成樹脂に対し染料での着色ができるので色合いが極めて鮮やかとなり顔料着色では出し得ない色調が出せ、そして透明性を有し固みのある合成樹脂製品ができるなどその効果はきわめて大である。